



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06025856 A**(43) Date of publication of application: **01 . 02 . 94**

(51) Int. Cl.

**C23C 16/26**  
**C01B 31/06**  
**C30B 25/02**  
**C30B 29/04**

(21) Application number: **03156098**(22) Date of filing: **31 . 05 . 91**(71) Applicant: **TONEN CORP**

(72) Inventor: **HIRAYAMA TADASUKE**  
**KAWAGISHI KENJI**  
**ARAI YOSHIHIRO**

(54) **FORMATION OF DIAMOND-LIKE CARBON FILM**

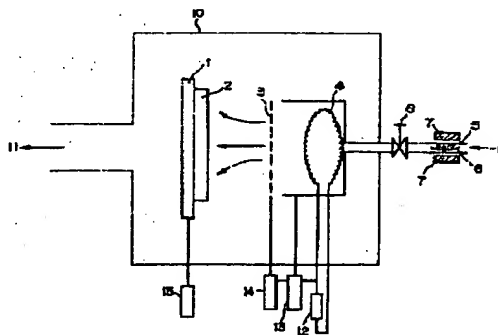
film is formed at a low temp.

## (57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To form the diamond-like carbon film at a low temp. by using a specific arom. hydrocarbon compd. as a raw material at the time of forming the high-hardness diamond-like carbon film by an ionization film forming method on the surface of a base material for which wear resistance is required.

**CONSTITUTION:** A substrate 2, such as cutting tool to be treated, is supported by a holder 1 in a vacuum vessel 10 at the time of forming the diamond-like carbon film having the extremely high hardness by the ionization film forming method on the surface of the cutting tool 2 having the high hardness and the excellent wear resistance. A boat 6 contg. the arom. hydrocarbon compd. 5 having  $\cong 128$ mol.wt., such as naphthalene, is simultaneously heated as a diamond-like carbon source to evaporate the naphthalene 5. The vapor thereof is introduced together with a carrier gas 9 consisting of an inert gas, is introduced into the reaction vessel 10 and is ionized by the thermoelectrons radiated from a hot filament 4. The ions are further accelerated by an acceleration electrode 3 and are brought into collision against the substrate 2 impressed with a bias voltage, by which the extremely hard diamond-like carbon thin



# PTO 2002-1702

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25856

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 0 1 B 31/06	A			
C 3 0 B 25/02	Z	9040-4G		
29/04	G	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-156098

(22)出願日 平成3年(1991)5月31日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 平山 忠亮

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 河岸 健二

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 荒井 芳博

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

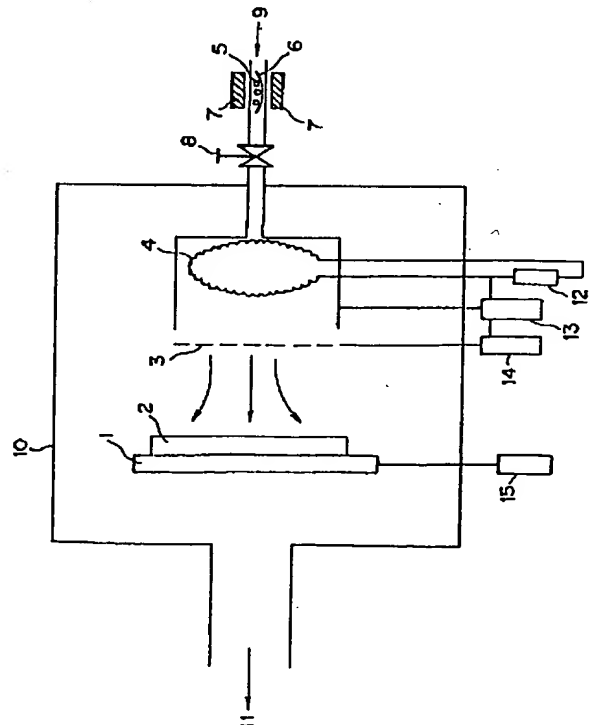
(74)代理人 弁理士 久保田 耕平 (外1名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法

(57)【要約】

【目的】低温で基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成する方法を提供する。

【構成】分子量128以上の芳香族炭化水素化合物であるところの炭素源となる化合物5を加熱して蒸発させ、熱フィラメント4によりイオン化した後、加速し、基板2上に堆積させることによる、ダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、炭素源として分子量128以上の芳香族炭化水素化合物を用いることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、ダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成するための方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** ダイヤモンドライクカーボン薄膜は、硬度が非常に高いことから、耐磨耗性が必要とされる分野、例えば機械部品、金型、切削工具等において、その表面をダイヤモンドライクカーボン薄膜で覆うことが広く行われてきた。これによって耐磨耗性を大幅に改善することができる。そのようなダイヤモンドライクカーボン薄膜の形成は従来、メタン、エタン、エチレン、エチルアルコール、ベンゼン等を炭素源に使用して、熱CVD法、マイクロ波を用いたプラズマCVD法、RFプラズマCVD法、プラズマ溶射法等によって行われてきた。

**【0003】**

**【解決しようとする課題】** しかしながら、これらの方法でダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成すると、例えば熱CVD法においては、基板温度800～1000℃が必要であり、またマイクロ波を用いたプラズマCVD法では基板温度700℃以上が必要である。このように、いずれの方法もその工程温度は高く、700～1000℃以上の耐熱性を有する材料の基板上にしか適用できなかった。

**【0004】** そこで本発明は、低温で基板上にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する方法を提供することを目的とする。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者らは、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、イオン化される化合物として特定の芳香族炭化水素を使用することによって、耐熱性の低い基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成できることを見出し、本発明に到達した。

**【0006】** すなわち本発明は、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、炭素源として分子量128以上の芳香族炭化水素化合物を用いることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法を提供する。

**【0007】** 本発明において、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法とは、形成される膜の材料源となる化合物を熱フィラメントによってイオン化し、得られたイオンを加速電極で加速し、バイアス印加した基板に衝突させる製膜法をいう。このような熱フィラメントを用いたイオン化製膜法自体は、通常切削工具の表面硬化等の膜

を形成するために使用されており、公知である。本発明は、この方法において、膜の炭素源として特定の芳香族炭化水素を使用することに特徴を有する。それによって、製膜温度を低くすることができ、しかも製膜速度が大きい。また高硬度のダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成することができる。

**【0008】** なお、本発明においてダイヤモンドライクカーボン膜とは、炭素よりなり、グラファイトよりはるかに硬く、ダイヤモンドに類似する硬度を有するものをいう。好ましくは、ポリカーボネート基板上に形成した1000オングストローム厚の膜の、ダイナミック微少硬度計（株式会社島津製作所製）を用いて測定した硬度が、Hmv（負荷0.5gのマイクロビッカース硬度）換算で2500Kgf/mm<sup>2</sup>以上のものをいう。

**【0009】** 本発明で使用する炭素源となる化合物としては、分子量128以上の芳香族炭化水素化合物であり、例えばナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の縮合多環式炭化水素化合物（側鎖としてアルキル基を有するものを含む）；ビフェニル、ピナフチル、ターフェニル等の環集合炭化水素化合物（側鎖としてアルキル基を有するものを含む）；ジフェニルプロパン、ジフェニルブタン、トリフェニルブタン等の2個以上のベンゼン環がアルキル基によって結合された化合物；プチルベンゼン、ベンチルベンゼン等のアルキル置換ベンゼン誘導体が挙げられる。これらは単独でも2種類以上組合せて用いてもよい。

**【0010】** 本発明の製膜法を図1を用いて説明する。まず、上記した炭素源となる化合物（5）をポート（6）上に置き、これを蒸発ヒーター（7）で加熱する。得られた化合物の蒸気はキャリアガス（9）（通常、水素または水素と不活性ガスとの混合物を使用する）と共に、熱フィラメント（4）から放射される熱電子によってイオン化され、加速電極（3）を経て加速される。基板（2）もしくは基板ホルダー（1）にはバイアスが印加（直流、高周波、または直流に高周波を重ねたものを使用）されており、それによって先のイオンを基板上に導き、かくして基板上にダイヤモンドライクカーボン膜が堆積される。基板は加熱しないので、150℃以上になることはない。

**【0011】** 本発明の方法を実施するための装置は、図1の装置に限定されることはない。熱フィラメントを用いたイオン化製膜法のための装置、すなわち炭素源となる化合物をイオン化するために熱フィラメントを使用すること、および基板または基板ホルダーにバイアスを印加して基板上に膜を形成させることができる装置であれば、どのような構成を有する装置であっても良い。

**【0012】**

**【作用】** 本発明の方法を用いると、低温でダイヤモンドライクカーボン膜を形成できるので、有機高分子フィルムのような耐熱性の低い基板上にも製膜できる。しか

も、従来法より製膜速度の増大が認められ、基板への熱損傷がより少ない。

#### 【0013】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

図1に示した装置（熱フィラメントによるイオン化製膜装置）を用いて、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（膜厚100  $\mu\text{m}$ ）上に、ダイヤモンドライクカーボン膜を形成した。製膜条件は下記の通りであった。

反応容器初期真空度：  $1.0 \times 10^{-4}$  torr  
 製膜時基板近傍圧力：  $2.0 \times 10^{-2}$  torr  
 炭素源： ナフタレン  
 キャリヤガス：  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ （6：4）（流量120 ml/分）

フィラメント加熱電力： 0.8 KW

加速電圧： 150 V

基板バイアス： VDC 150V

基板加熱： なし

基板温度： 100°C

製膜速度： 1.0 オングストローム/秒

かくしてPET基板上に約1000オングストロームのダイヤモンドライクカーボン膜が形成された。基板は外観上何の損傷もなく、また、ダイヤモンドライクカーボン膜は無色透明であった。

【0014】得られたダイヤモンドライクカーボン膜を、ラマン分光分析による1332 $\text{cm}^{-1}$ のラマン線で確認した。この膜をダイナミック微小硬度計（株式会社島津製作所製）を用いて硬度測定したところ、Hmv（負荷0.5 g）換算で3000 Kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例2

実施例1と同様の基板上に、同様の装置を用いて、以下の製膜条件にてダイヤモンドライクカーボン膜を形成した。

反応容器初期真空度：  $1.0 \times 10^{-4}$  torr

製膜時基板近傍圧力：  $1.0 \times 10^{-2}$  torr

炭素源： アントラセン

キャリヤガス：  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ （6：4）（流量120 ml/分）

フィラメント加熱電力： 0.8 KW

加速電圧： 150 V

基板バイアス： VDC 150V

基板加熱： なし

基板温度： 100°C

製膜速度： 1.0 オングストローム/秒

かくしてPET基板上に約1000オングストロームのダイヤモンドライクカーボン膜が形成された。基板は外観上何の損傷もなく、また、ダイヤモンドライクカーボン膜は無色透明であった。

【0015】得られたダイヤモンドライクカーボン膜を、実施例1と同様にしてラマン分光分析により確認した後、硬度測定したところ、Hmv（負荷0.5 g）換算で3000 Kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例

実施例1と同様の基板上に、同様の装置を用いて、以下の製膜条件にてダイヤモンドライクカーボン膜を形成した。

反応容器初期真空度：  $1.0 \times 10^{-4}$  torr

製膜時基板近傍圧力：  $2.0 \times 10^{-2}$  torr

炭素源： ベンゼン

キャリヤガス：  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ （6：4）（流量120 ml/分）

フィラメント加熱電力： 0.8 KW

加速電圧： 150 V

基板バイアス： VDC 150V

基板加熱： なし

基板温度： 100°C

製膜速度： 0.6 オングストローム/秒

かくしてPET基板上に約1000オングストロームの膜が形成された。基板は外観上何の損傷もなかったが、膜は透過率の低い茶色であった。この膜について、実施例1と同様のラマン分光分析を行った結果、1550 $\text{cm}^{-1}$ 付近のダイヤモンドライクカーボン特有のブロードなピークは見られたが、1332 $\text{cm}^{-1}$ のラマン線は見られなかった。実施例1と同様に硬度測定したところ、Hmv（負荷0.5 g）換算で1000 Kgf/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明により、低温で早い速度で、基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成することができる。また、得られたダイヤモンドライクカーボン膜は、透明で硬度が高い。

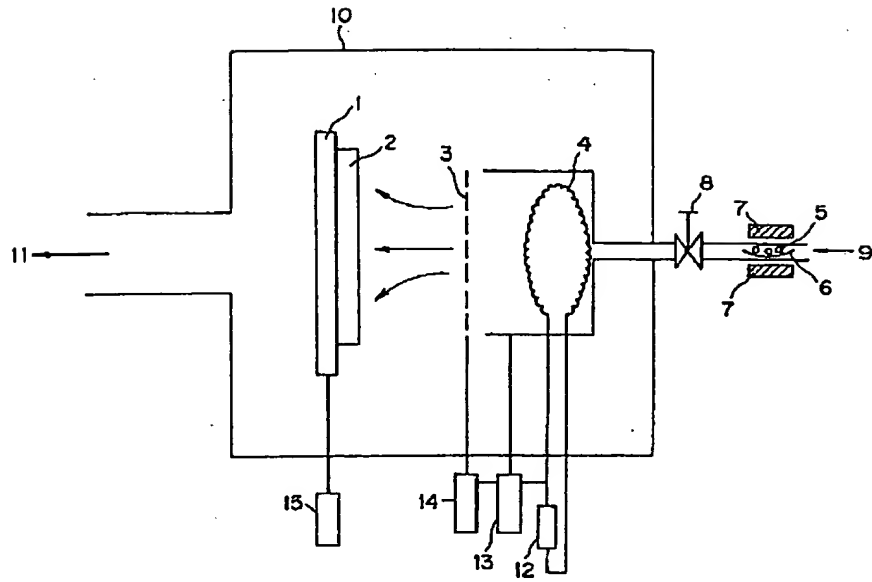
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法を行うための装置の1具体例である。

#### 【符号の説明】

1：基板ホルダー、2：基板、3：加速電極、4：熱フィラメント、5：炭素源となる化合物、6：ポート、7：蒸発ヒーター、8：流量調整用バルブ、9：キャリヤガス、10：反応容器、11：排気、12：フィラメント加熱電源、13：イオン化電源、14：加速電源、15：基板バイアス電源

【図1】



## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)  
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (J P)

**(19)[ISSUING COUNTRY]**  
Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number  
(A)

(11)【公開番号】  
特開平6-25856

(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]  
Unexamined Japanese Patent 6-25856

(43) 【公開日】  
平成6年（1994）2月1日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]  
February 1st, Heisei 6 (1994)

(54) 【発明の名称】  
ダイヤモンドライクカーボン膜  
の製膜法

**(54)[TITLE]**  
The filming method of a diamond-like carbon film

(51) 【國際特許分類第 5 版】

C23C 16/26	7325-4K
C01B 31/06	A
C30B 25/02	Z
9040-4G	
29/04	G
7821-4G	

**(51)[IPC]**  
C23C 16/26 7325-4K  
C01B 31/06 A  
C30B 25/02 Z 9040-4G  
29/04 G 7821-4G

【審査請求】  
未請求

**[EXAMINATION REQUEST]**  
UNREQUESTED

【請求項の数】 1

**[NUMBER OF CLAIMS]** One

【全頁数】 4

**[NUMBER OF PAGES]** Four

(21) 【出願番号】  
特願平3-156098

**(21)[APPLICATION NUMBER]**  
Japanese Patent Application No. 3-156098

(22) 【出願日】  
平成3年（1991）5月31  
日

(22)[DATE OF FILING]  
May 31st, Heisei 3 (1991)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

3 9 0 0 2 2 9 9 8

[ID CODE]

390022998

【氏名又は名称】 東燃株式会  
社

Tonen K.K.

【住所又は居所】

東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1  
番 1 号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 平山 忠亮

Tadasuke Hirayama

【住所又は居所】

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一  
丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総  
合研究所内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 河岸 健二

Kenji Kawagishi

【住所又は居所】

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一  
丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総  
合研究所内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 荒井 芳博

Yoshihiro Arai

【住所又は居所】

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一  
丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総  
合研究所内

[ADDRESS]

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]





【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

久保田 耕平 (外 1 名)

Kohei Kubota (et al.)

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【目的】

低温で基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成する方法を提供する。

[OBJECT]

The method of forming a diamond-like carbon thin film on a substrate at low temperature is provided.

【構成】

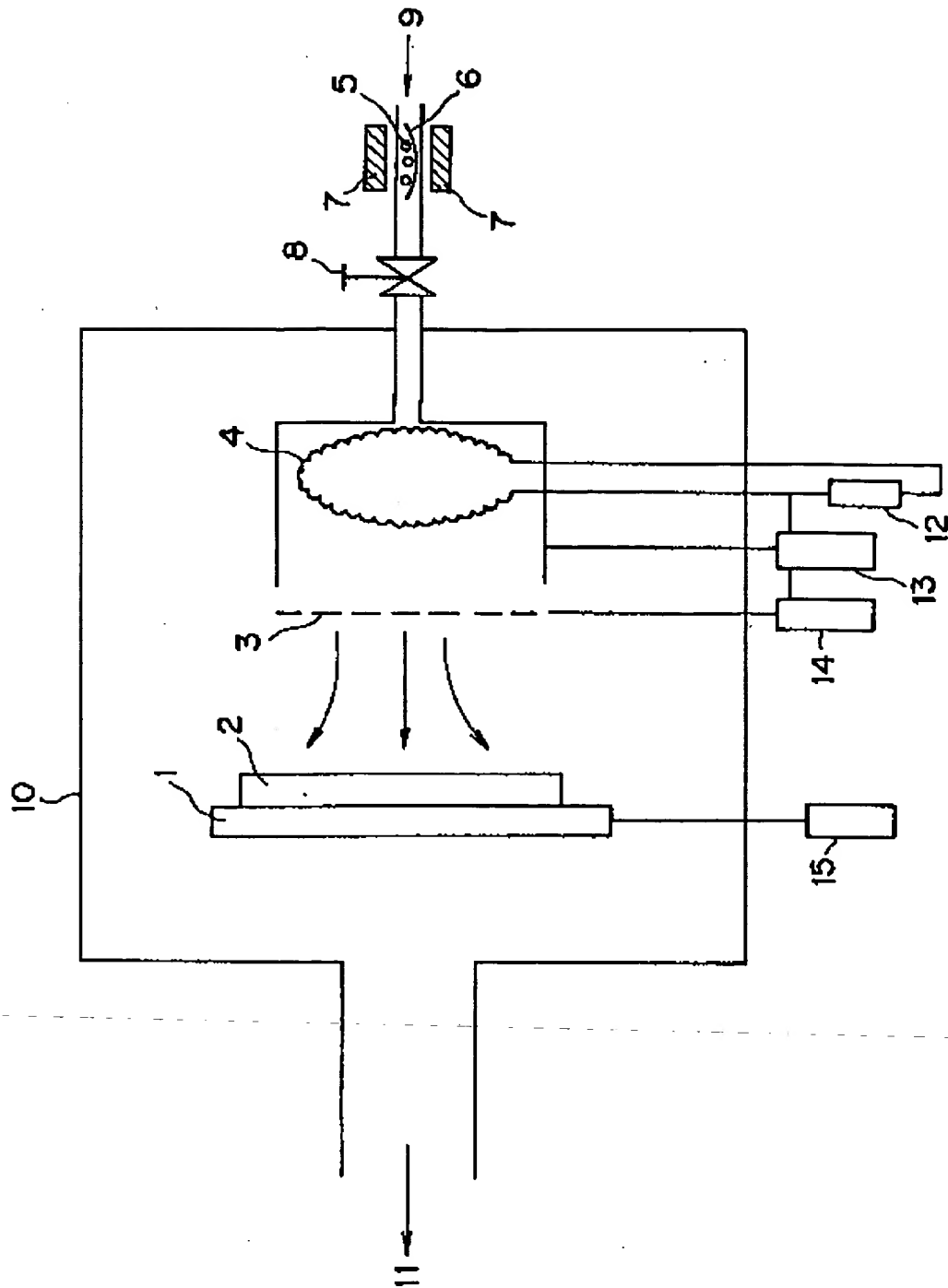
分子量 128 以上の芳香族炭化水素化合物であるところの炭素源となる化合物 5 を加熱して蒸発させ、熱フィラメント 4 によりイオン化した後、加速し、基板 2 上に堆積させることによる、ダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法。

[SUMMARY OF THE INVENTION]

The compound 5 forming the source of a carbon which is with a molecular weight of 128 or more aromatic hydrocarbon compound is heated, and is evaporated.

It accelerates, after ionizing by the heat filament 4.

It is made to deposit on a substrate 2. The filming method of the diamond-like carbon film twisted in the above.



【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

**【請求項 1】**

熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、炭素源として分子量 128 以上の芳香族炭化水素化合物を用いることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜の製膜法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、ダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成するための方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

ダイヤモンドライクカーボン薄膜は、硬度が非常に高いことから、耐磨耗性が必要とされる分野、例えば機械部品、金型、切削工具等において、その表面をダイヤモンドライクカーボン薄膜で覆うことが広く行われてきた。これによって耐磨耗性を大幅に改善することができる。そのようなダイヤモンドライクカーボン薄膜の形成は従来、メタン、エタン、エチレン、エチルアルコール、ベンゼン等を炭素源に使用して、熱CVD法、マイクロ波を用いたプラズマCVD法、RFプラズマCVD法、プラズマ溶射法等によって行われてきた。

**[CLAIM 1]**

A filming method of a diamond-like carbon film, in which in the ionization filming method using the heat filament, with a molecular weight of 128 or more aromatic hydrocarbon compound is used as a source of a carbon.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the method for forming a diamond-like carbon thin film.

**[0002]****[PRIOR ART]**

A diamond-like carbon thin film has very high hardness. Therefore, in the fields (for example, a machine part, a metallic mould, cutting tool, etc.) for which wear-resistance is needed, covering the surface by the diamond-like carbon thin film has been performed widely.

Wear-resistance is greatly improvable with this.

Forming of such a diamond-like carbon thin film uses methane, an ethane, ethylene, ethyl alcohol, benzene, etc. conventionally to the source of a carbon.

And, it has been performed by the heat CVD method, the plasma CVD method using the microwave, RF plasma CVD method, the plasma spraying process, etc.

【 0 0 0 3 】

[0003]

**【解決しようとする課題】**

しかしながら、これらの方法でダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成すると、例えば熱CVD法においては、基板温度 800～1000℃が必要であり、またマイクロ波を用いたプラズマCVD法では基板温度 700℃以上が必要である。このように、いずれの方法もその工程温度は高く、700～1000℃以上の耐熱性を有する材料の基板上にしか適用できなかった。

【 0 0 0 4 】

そこで本発明は、低温で基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成する方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、イオン化される化合物として特定の芳香族炭化水素を使用することによって、耐熱性の低い基板上にダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成できることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法において、炭素源として分子量 128 以上の芳香族炭化水素化合物を用いることを特徴とするダ

**[The subject which it is going to solve]**

When forming a diamond-like carbon thin film by however and these methods, in the heat CVD method, 800-1000 degree C of substrate temperatures is necessary.

Moreover in the plasma CVD method using the microwave, 700 degree C or more of substrate temperatures is necessary.

Thus, the any method of the process temperature was also high, and has been applied only on the substrate of the material which has the heat resistance of 700-1000 degree C or more.

[0004]

Then this invention aims at providing the method of forming a diamond-like carbon film on a substrate at low temperature.

[0005]

**[SOLUTION OF THE INVENTION]**

The present inventors discovers that a diamond-like carbon thin film can be formed on a heat-resistant low substrate by using an aromatic hydrocarbon specific as a compound ionized in the ionization filming method using the heat filament.

This invention was reached.

[0006]

That is, in the ionization filming method using the heat filament, with a molecular weight of 128 or more aromatic hydrocarbon compound is used for this invention as a source of a carbon.

The filming method of the diamond-like carbon film characterized by the above-

イヤモンドライクカーボン膜の製膜法を提供する。 mentioned is provided.

## 【0007】

本発明において、熱フィラメントを用いたイオン化製膜法とは、形成される膜の材料源となる化合物を熱フィラメントによってイオン化し、得られたイオンを加速電極で加速し、バイアス印加した基板に衝突させる製膜法をいう。このような熱フィラメントを用いたイオン化製膜法自体は、通常切削工具の表面硬化等の膜を形成するために使用されており、公知である。本発明は、この方法において、膜の炭素源として特定の芳香族炭化水素を使用することに特徴を有する。それによって、製膜温度を低くすることができ、しかも製膜速度が大きい。また高硬度のダイヤモンドライクカーボン薄膜を形成することができる。

## 【0008】

なお、本発明においてダイヤモンドライクカーボン膜とは、炭素よりなり、グラファイトよりはるかに硬く、ダイヤモンドに類似する硬度を有するものをいう。好ましくは、ポリカーボネート基板上に形成した 1000 オングストローム厚の膜の、ダイナミック微少硬度計（株式会社島津製作所製）を用いて測定した硬度が、Hm v（負荷 0.5 g のマイクロビッカース硬度）換算で  $2500 \text{ Kg f} / \text{mm}^2$  以上のものをいう。

## [0007]

In this invention, the ionization filming method using the heat filament means the filming method which ionizes the compound forming the source of material of the film formed by the heat filament, and accelerates the obtained ion by the acceleration electrode and is made to collide with the substrate which carried out bias impression.

The ionization filming method using such a heat filament itself is used in order to form usually films, such as the cutting work ingredient surface cure.

It is public knowledge.

It has the characteristic for this invention using a specific aromatic hydrocarbon as a membranous source of a carbon in this method.

By it, filming temperature can be made low.

And filming velocity is large.

Moreover the diamond-like carbon thin film of a high hardness can be formed.

## [0008]

In addition, it becomes a diamond-like carbon film from a carbon in this invention.

That which has the hardness which is far harder than a graphite and is similar to a diamond is said.

Preferably, the hardness measured using the dynamic very small hardness meter (made by K.K. Shimadzu Corp.) of thickness of the 1000A film formed on the polycarbonate substrate says the thing 2500Kgves / more than  $\text{mm}^2$  by Hmv (micro Vickers hardness with a load of 0.5g) conversion.

## 【0009】

本発明で使用する炭素源となる化合物としては、分子量128以上の芳香族炭化水素化合物であり、例えばナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の縮合多環式炭化水素化合物（側鎖としてアルキル基を有するものを含む）；ビフェニル、ビナフチル、ターフェニル等の環集合炭化水素化合物（側鎖としてアルキル基を有するものを含む）；ジフェニルプロパン、ジフェニルブタン、トリフェニルブタン等の2個以上のベンゼン環がアルキル基によって結合された化合物；ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン等のアルキル置換ベンゼン誘導体が挙げられる。これらは単独でも2種類以上組合せて用いてもよい。

## 【0010】

本発明の製膜法を図1を用いて説明する。まず、上記した炭素源となる化合物（5）をボート（6）上に置き、これを蒸発ヒーター（7）で加熱する。得られた化合物の蒸気はキャリアガス（9）（通常、水素または水素と不活性ガスとの混合物を使用する）と共に、熱フィラメント（4）から放射される熱電子によってイオン化され、加速電極（3）を経て加速される。基板（2）もしくは基板ホルダー（1）にはバイアスが印加（直流、高周波、または直流に高周波を重畳したものを使用）されており、それによって先のイオンを基板上に導き、かくして基板上にダイヤモンドライクカー

## [0009]

As a compound forming the source of a carbon used with this invention, it is with a molecular weight of 128 or more aromatic hydrocarbon compound.

For example, condensed multi-ring -type hydrocarbon compound, such as naphthalene, an anthracene, and a phenanthrene (that which has an alkyl group as a side chain is contained); Ring collection hydrocarbon compound, such as a biphenyl, binaphthyl, and a terphenyl (that which has an alkyl group as a side chain is contained); Compound with which two or more benzene rings, such as a diphenyl propane, a diphenyl butane, and a triphenyl butane, were connected by the alkyl group; Alkylation benzene derivatives, such as a butylbenzene and pentyl benzene. These are mentioned.

2 or more types may be combined and these may be used, even if it is independent.

## [0010]

The filming method of this invention is explained using Figure 1.

First, compound (5) forming the above-mentioned source of a carbon is put on a boat (6).

This is heated by evaporation heater (7). Vapor of the obtained compound is ionized by the thermoelectron radiated from a heat filament (4) with carrier gas (9) (the mixture of hydrogen or hydrogen, and inert gas is used usually).

It accelerates through an acceleration electrode (3).

Bias are impressed to substrate (2) or the substrate holder (1) (that which superimposed the high frequency on direct flow, a high frequency, or direct flow is used).

A previous ion is guided on a substrate and it deposits a diamond-like carbon film on a substrate in this way.

Since a substrate is not heated, it does not

ボン膜が堆積される。基板は加熱しないので、150℃以上になることはない。

become 150 degree C or more.

**【0011】**

本発明の方法を実施するための装置は、図1の装置に限定されることはない。熱フィラメントを用いたイオン化製膜法のための装置、すなわち炭素源となる化合物をイオン化するために熱フィラメントを使用すること、および基板または基板ホルダーにバイアスを印加して基板上に膜を形成させることができる装置であれば、どのような構成を有する装置であっても良い。

**[0011]**

The apparatus for implementing the method of this invention is not limited to the apparatus of Figure 1.

As long as it is the apparatus for the ionization filming method using the heat filament (that is, use a heat filament in order to ionize the compound forming the source of a carbon), and the apparatus which bias can be impressed to a substrate or a substrate holder, and can make a film form on a substrate, it may be the apparatus which has what composition.

**【0012】****【作用】**

本発明の方法を用いると、低温でダイヤモンドライクカーボン膜を形成できるので、有機高分子フィルムのような耐熱性の低い基板上にも製膜できる。しかも、従来法より製膜速度の増大が認められ、基板への熱損傷がより少ない。

**[0012]****[EFFECT]**

Since a diamond-like carbon film can be formed at low temperature when using the method of this invention, it can make film also on the heat-resistant low substrate like an organic high polymer film.

And, increase of filming velocity observes from a conventional method.

The heat loss flaw to a substrate is more few.

**【0013】****【実施例】**

以下の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

**実施例1**

図1に示した装置（熱フィラメントによるイオン化製膜装置）を用いて、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（膜

**[0013]****[Example]**

The following Examples explain this invention further in detail.

**Example 1**

The apparatus (the ionization filming apparatus by the heat filament) shown in Figure 1 is used.

The diamond-like carbon film was formed on the polyethylene terephthalate (PET) film (film thickness 100 micrometre).

厚 100  $\mu\text{m}$ ) 上に、ダイヤモンドライクカーボン膜を形成した。製膜条件は下記の通りであった。

反応容器初期真空度: 1.0  $\times 10^{-4}$  torr

製膜時基板近傍圧力: 2.0  $\times 10^{-2}$  torr

炭素源: ナフタレン

キャリアガス:  $\text{H}_2 + \text{Ar}$   
(6:4) (流量 120 ml/分)

フィラメント加熱電力: 0.8 KW

加速電圧: 150 V

基板バイアス: VDC 150V

基板加熱: なし

基板温度: 100°C

製膜速度: 1.0 オングストローム/秒

かくして PET 基板上に約 1000 オングストロームのダイヤモンドライクカーボン膜が形成された。基板は外観上何の損傷もなく、また、ダイヤモンドライクカーボン膜は無色透明であった。

#### 【0014】

得られたダイヤモンドライクカーボン膜を、ラマン分光分析による  $1332\text{cm}^{-1}$  のラマン線で確認した。この膜をダイナミック微少硬度計 (株式会社島津製作所製) を用いて硬度測定したところ、Hmv (負荷 0.5 g) 換算で  $3000\text{Kgf/mm}^2$  であった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の基板上に、同様の装置を用いて、以下の製膜条件にてダイヤモンドライクカーボン膜を形成した。

Filming conditions were as follows.

Reaction container initial stage degree of vacuum:  $1.0 \times 10^{-4}$  torr

Pressure close to the time substrate of a filming:  $2.0 \times 10^{-2}$  torr

Source of a carbon: Naphthalene

Carrier gas:  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  (6:4) (flow rate 120 ml/min)

Filament heating electric power: 0.8 KW

Acceleration voltage: 150 V

Substrate bias: VDC 150V Substrate heating: Nothing

Substrate temperature: 100 degree C

Filming velocity: 1.0 Angstrom / second In this way, about 1000A diamond-like carbon film was formed on PET substrate.

As for a substrate, an appearance does not completely have damage, either. Moreover, the diamond-like carbon film was colorless and transparent.

#### [0014]

The obtained diamond-like carbon film was confirmed by the Raman line of  $1332\text{cm}^{-1}$  by the Raman spectroscopic analysis.

The hardness measurement of this film was carried out using the dynamic very small hardness meter (made by K.K. Shimadzu Corp.). Then, it was  $3000\text{Kgf/mm}^2$  in Hmv (load of 0.5g) conversion.

#### Example 2

The similar apparatus is used on the similar substrate as Example 1.

The diamond-like carbon film was formed on the following filming conditions.

Reaction container initial stage degree of vacuum:  $1.0 \times 10^{-4}$  torr

Pressure close to the time substrate of a



反応容器初期真空度: 1.0  
×10<sup>-4</sup> torr

製膜時基板近傍圧力: 1.0  
×10<sup>-2</sup> torr

炭素源: アントラセン

キャリアガス: H<sub>2</sub> + Ar  
(6:4) (流量 120 ml/分)

フィラメント加熱電力: 0.8  
KW

加速電圧: 150 V

基板バイアス: VDC 150V

基板加熱: なし

基板温度: 100°C

製膜速度: 1.0 オングストロ  
ーム/秒

かくしてPET基板上に約  
1000 オングストロームのダイ  
ヤモンドライクカーボン膜が形  
成された。基板は外観上何の損  
傷もなく、また、ダイヤモンド  
ライクカーボン膜は無色透明で  
あった。

#### [0015]

得られたダイヤモンドライクカ  
ーボン膜を、実施例1と同様に  
してラマン分光分析により確認  
した後、硬度測定したところ、  
Hmv (負荷0.5g) 換算で  
3.000 Kg f/mm<sup>2</sup> であつ  
た。

#### 比較例

実施例1と同様の基板上に、同  
様の装置を用いて、以下の製膜  
条件にてダイヤモンドライクカ  
ーボン膜を形成した。

反応容器初期真空度: 1.0  
×10<sup>-4</sup> torr

製膜時基板近傍圧力: 2.0  
×10<sup>-2</sup> torr

炭素源: ベンゼン

キャリアガス: H<sub>2</sub> + Ar

filming: 1.0 \*10<sup>-2</sup> torr

Source of a carbon: Anthracene

Carrier gas: H<sub>2</sub>+Ar (6:4) (flow rate 120  
ml/min)

Filament heating electric power: 0.8 KW

Acceleration voltage: 150 V

Substrate Bias: VDC 150V

Substrate heating: Nothing

Substrate temperature: 100 degree C

Filming velocity: 1.0 Angstrom / second In  
this way, about 1000A diamond-like carbon film  
was formed on PET substrate.

The substrate did not have damage in the  
appearance, either and the diamond-like carbon  
film was colorless and transparent.

#### [0015]

The hardness measurement was carried out  
after confirming the obtained diamond-like  
carbon film by the Raman spectroscopic  
analysis like Example 1. Then, it was  
3000Kg f/mm<sup>2</sup> in Hmv (load of 0.5g) conversion.  
Comparative Example

The similar apparatus is used on the similar  
substrate as Example 1.

The diamond-like carbon film was formed on  
the following filming conditions.

Reaction container initial stage degree of  
vacuum: 1.0 \*10<sup>-4</sup> torr

Pressure close to the time substrate of a  
filming: 2.0 \*10<sup>-2</sup> torr

Source of a carbon: Benzene

Carrier gas: H<sub>2</sub>+Ar (6:4) (flow rate 120  
ml/min)

Filament heating electric power: 0.8 KW

Acceleration voltage: 150 V

Substrate bias: VDC 150V Substrate  
heating: Nothing

(6 : 4) (流量 120 ml/分)  
 フィラメント加熱電力 : 0.8  
 KW  
 加速電圧 : 150 V  
 基板バイアス : VDC 150V  
 基板加熱 : なし  
 基板温度 : 100°C  
 製膜速度 : 0.6 オングストロ  
 ーム/秒  
 かくして P E T 基板上に約  
 1000 オングストロームの膜が  
 形成された。基板は外観上何の  
 損傷もなかったが、膜は透過率  
 の低い茶色であった。この膜に  
 ついて、実施例 1 と同様のラマ  
 ン分光分析を行った結果、  
 1550cm<sup>-1</sup> 付近のダイヤモンド  
 ライクカーボン特有のブロード  
 なピークは見られたが、  
 1332cm<sup>-1</sup> のラマン線は見られ  
 なかった。実施例 1 と同様に硬  
 度測定したところ、Hmv (負  
 荷 0.5 g) 換算で 1000 K  
 gf/mm<sup>2</sup> であった。

【0016】

## 【発明の効果】

本発明により、低温で早い速度  
 で、基板上にダイヤモンドライ  
 クカーボン薄膜を形成すること  
 ができる。また、得られたダイ  
 ヤモンドライクカーボン膜は、  
 透明で硬度が高い。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は、本発明の方法を行うた  
 めの装置の 1 具体例である。

Substrate temperature: 100 degree C  
 Filming velocity: 0.6 Angstrom / second In  
 this way, about 1000A film was formed on PET  
 substrate.

The substrate did not completely have  
 damage in the appearance, either.

However, the film was the brown with a low  
 transmittance.

About this film, the similar Raman  
 spectroscopic analysis as Example 1 was  
 performed.

The broad peak peculiar to diamond-like  
 carbon of near the 1550 cm<sup>-1</sup> as a result was  
 seen.

However, the Raman line of 1332cm<sup>-1</sup> was  
 not seen.

The hardness measurement was carried out  
 like Example 1. Then, it was 1000Kgf/mm<sup>2</sup> in  
 Hmv (load of 0.5g) conversion.

[0016]

## [EFFECT OF THE INVENTION]

By this invention, a diamond-like carbon thin  
 film can be formed on a substrate at early  
 velocity at low temperature.

Moreover, the obtained diamond-like carbon  
 film is transparent, and its hardness is high.

## [BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

## [FIGURE 1]

Figure 1 is 1 example of the apparatus for  
 performing the method of this invention.

## 【符号の説明】

1 : 基板ホルダー、2 : 基板、  
 3 : 加速電極、4 : 熱フィラメント、5 : 炭素源となる化合物、  
 6 : ボート、7 : 蒸発ヒーター、8 : 流量調整用バルブ、9 : キャリヤガス、10 : 反応容器、11 : 排気、  
 12 : フィラメント加熱電源、13 : イオン化電源、14 : 加速電源、15 : 基板バイアス電源

## [EXPLANATION OF DRAWING]

1: Substrate holder, 2: Substrate, 3: Acceleration electrode, 4: Heat filament, 5: The compound forming the source of a carbon, 6: Boat, 7: Evaporation heater, 8: The valve for flow rate adjustment, 9: Carrier gas, 10: Reaction container, 11: Exhaust gas, 12: Filament heating power supply, 13: Ionization power supply, 14: Acceleration power supply, 15: Substrate bias power supply

【図 1】

[FIGURE 1]

